

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 067 362
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82104806.3

(51) Int. Cl.³: C 08 F 8/12

(22) Anmeldetag: 02.06.82

(30) Priorität: 12.06.81 DE 3123290

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.12.82 Patentblatt 82/51

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: CASSELLA Aktiengesellschaft
Hanauer Landstrasse 526
D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

(72) Erfinder: Wille, Herbert, Dr.
Hünfelder Strasse 16
D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

(72) Erfinder: Engelhardt, Friedrich, Dr.
Hünfelder Strasse 20
D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

(74) Vertreter: Urbach, Hans-Georg, Dr.
Hanauer Landstrasse 526
D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

(54) Verbessertes Verfahren zur alkalischen Verseifung von PAN.

(57) Verbessertes Verfahren zur alkalischen Verseifung von Acrylnitril-Polymerisaten und -Copolymerisaten durch Behandeln von wäßrigen Dispersionen der Polymerisate und Copolymerisate mit wäßrigen Alkalien bei erhöhter Temperatur, dessen wesentliches Merkmal darin besteht, daß die Hydrolyse zweistufig durchgeführt wird. Das Verfahren ermöglicht eine erhebliche Verbesserung der Produktqualität und eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute.

1 Verbessertes Verfahren zur alkalischen
Verseifung von PAN

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Ver-
5 fahren zur alkalischen Verseifung von Acrylnitril-Polymeri-
saten und -Copolymerisaten durch Behandeln von wäßrigen
Dispersionen der Polymerisate und Copolymerisate mit wäß-
rigen Alkalien bei erhöhter Temperatur, dessen wesentlichstes
Merkmal darin besteht, daß die Hydrolyse zweistufig durch-
10 geführt wird und daß eine erhebliche Verbesserung der
Produktqualität und eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute ermög-
licht.

Es ist bekannt, Polyacrylnitril bzw. polyacrylnitrilhaltige
Mischpolymerisate in wäßriger Suspension bei höherer
15 Temperatur unter Abspaltung von Ammoniak ganz oder teilweise
zu verseifen. Es ist weiterhin bekannt, daß diese Verseifung
im wäßrigen Medium drucklos erfolgen kann; wenn man
Lösungen von Alkalihydroxyden zu PAN-Suspensionen bei
20 Temperaturen von ca. 100°C zugibt.

Diese Arbeitsweise hat verschiedene, bekannte Nachteile.
So läuft die Reaktion über eine sehr viskose Zwischenphase,
die bei konzentrierterem Arbeiten hohe Anforderungen an die
25 Rührwerke stellt.

Die Ammoniakentwicklung sowie die Wasserdampfbildung führt
zu einem Aufblähen des sehr viskosen Ansatzes, so daß die
Gefahr des Überschäumens gegeben ist. Die Apparategrößen
sind daher nicht voll nutzbar.

30 Der entstehende Ammoniak entweicht aus den viskosen Lösungen
nur unvollständig und muß unter Umständen durch Einblasen
von Dampf bzw. Luft ausgetrieben werden. Die erhaltenen
klaren viskosen Produkte enthalten größere Mengen gelartiger
Teilchen. Diese mit bloßem Auge unsichtbaren Gelteilchen
35 stören bei vielen Anwendungszwecken (z. B. als Dispergier-
mittel oder Färbereihilfsmittel).

- 1 Durch zeitraubende Filtrationen über Tiefenfilter bzw. durch den Einsatz teurer Zentrifugalmaschinen müssen diese Gelteilchen entfernt werden (siehe Vergleichsbeispiel 2).

Diese erforderliche Trennoperation ist besonders bei konzentrierten und somit sehr hochviskosen Produkten problematisch und zudem immer mit Produktverlusten verbunden. Im Labor, d.h. beim Arbeiten in Glasgefäßen wurde festgestellt, daß der Anteil an Gelteilchen praktisch auf 0 zurückgeht, wenn die PAN-Suspension gleichmäßig der Alkalilauge zugegeben wird und insbesondere dann, wenn die Zugabe unter die Oberfläche der Alkalilauge erfolgt. Diese Arbeitsweise bietet den weiteren Vorteil, daß die hochviskose Zwischenphase nicht auftritt, das Schaumproblem entfällt und der entstehende Ammoniak weitgehend als Ammoniakwasser abdestilliert werden kann.

Die technische Durchführung dieser Arbeitsweise in Edelstahl-Apparaturen ergibt jedoch trübe viskose Produkte, die allerdings keine Gelteilchen enthalten. Beim Stehen bzw. durch Zentrifugieren trennen sie sich in 2 Phasen, von denen die untere Phase nicht mehr wasserverdünnbar ist. Diese Produkteigenschaft erlaubte es daher nicht, generell nach dieser Arbeitsweise zu verfahren (Vergleichsbeispiele 3 u. 4). Es wurde nun gefunden, daß völlig klare und unbegrenzt wasserverdünnbare Produkte praktisch ohne Gelanteile dann erhalten werden, wenn man bei der Herstellung von homogenen wäßrigen Lösungen verseifter oder teilverseifter Acrylnitril-Polymerisate und -Copolymerisate durch Behandeln von wäßrigen Dispersionen der (Co)-polymerisate mit wäßrigen Alkalien bei erhöhter Temperatur zweistufig arbeitet indem man die Dispersion unter ständigem Rühren einer auf 70 bis 90°C erwärmten wäßrigen Alkalihydroxyd-Lösung zusetzt und nach erfolgter Zugabe die Mischung unter Rühren auf eine Temperatur von 90 bis 110°C erwärmt, bis die berechnete Menge Ammoniak abgespalten ist.

- 35 Vorzugsweise erfolgt die Zugabe der Dispersion des Acrylnitrilpolymerisats oder -copolymerisats zur Alkalihydroxyd-

1 Lösung bei 80 bis 85°C, und anschließend wird die Mischung auf eine Temperatur oberhalb 91 bis 93°C, insbesondere auf 100 bis 105°C, erwärmt.

Es ist nicht erforderlich, die Menge des Alkalihydroxyds genau der Menge der zu hydrolysierenden Nitrilgruppen anzupassen. Es genügt durchaus, 0,5 Mol Alkalihydroxyd pro Mol zu verseifender Nitrilgruppen einzusetzen, und die Menge kann im Interesse eines raschen Reaktionsverlaufs ohne Nachteile bis auf 1,5 erhöht werden. Vorzugsweise werden 0,6 bis 0,75 Mol Alkalihydroxyd pro Mol zu verseifender Nitrilgruppen eingesetzt.

Das Alkalihydroxid wird in Form einer 10 bis 50 gew.%iger, vorzugsweise 20 bis 40 gew.%iger wässrigen Lösung eingesetzt. Die Verwendung niedriger oder höher konzentrierter Alkalihydroxyd-Lösungen ist zwar möglich aber unökonomischer und daher nicht empfohlen.

Eine besonders empfehlenswerte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man die Dispersion unter die Oberfläche der vorgelegten Alkalihydroxyd-Lösung einfließen läßt.

20 Ferner ist es möglich und auch besonders zweckmäßig, den bei der Verseifung entstehenden Ammoniak aus dem Ansatzgemisch als ca. 15- bis 25%iges Ammoniakwasser abzudestillieren.

Bei der Herstellung von teilverseiften Produkten wird so viel NH_3 abdestilliert, wie nach dem gewünschten Verseifungsgrad zu erwarten ist und dann die Reaktion durch Abkühlen unterbrochen.

Bei der erfindungsgemäßen Arbeitsweise wird die Bildung der sonst üblichen hochviskosen Zwischenphase des Reaktionsansatzes vermieden, das heftige und lästige Schäumen entfällt, so daß die Apparaturen erheblich stärker befüllt und somit besser ausgenutzt werden können, und die Reaktion kann schneller ausgeführt und damit in kürzerer Zeit beendet werden.

Die erhaltenen Produkte sind klar in Wasser löslich,

- 1 frei von Gelpartikeln und trennen sich auch bei längerer Lagerung nicht in zwei Phasen.

Das folgende Ausführungsbeispiel veranschaulicht die vorliegende Erfindung und zeigt durch Gegenüberstellung mit

- 5 Vergleichsbeispielen den überraschenden Effekt der im erfindungsgemäßen Verfahren vorliegenden vorteilhaften Kombination von Einzelmaßnahmen.

Beispiel 1

- 10 In einem 5000 l fassenden kühlbaren Rührwerksbehälter aus V4A-Stahl, ausgestattet mit Destillationseinrichtung, werden 300 kg Ätznatronlauge in 650 l Wasser gelöst. Die Temperatur steigt hierbei auf ca. 100°C an. Diese Natronlauge wird auf 80°C abgekühlt und aus einem Rührbehälter 3100 kg einer ca.
15 16%igen PAN-Suspension von 80°C in 5 bis 6 Stunden unter die Oberfläche der Natronlauge zudosiert. Die Temperatur wird durch Außenkühlung bei 80 bis 85°C gehalten. Nach beendeter Zugabe der PAN-Suspension wird noch 1 Stunde bei 80 bis 85°C gerührt. Anschließend wird in ca. 3 Stunden auf 100°C ange-
20 heizt, wobei ca. 600 bis 800 l Wasser, die ca. 120 kg Ammoniak enthalten, abdestillieren. Nach einer weiteren Stunde ist der Ansatz völlig klar und nur noch leicht gelblich gefärbt.

- Nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure ist das
25 Produkt verwendungsfähig; es ist vollständig frei von Gelpartikeln und scheidet auch nach längerer Lagerung keine wasserunlöslichen Bestandteile aus.

Vergleichsbeispiel 2

30

(Bislang praktizierter Stand der Technik, PAN-Suspension vorgelegt, NaOH zulaufen lassen, einstufige Temperaturführung.)

- Eine Suspension von 250 kg Polyacrylnitril in 2000 l Wasser
35 wird auf 92°C angeheizt. Innerhalb von 3 Stunden werden 600 l Natronlauge 27%ig zugegeben. Die Temperatur wird hierbei durch Außenkühlung bei 98 bis 100°C gehalten.

Es entsteht eine rot gefärbte hochviskose, aufgeblähte Masse,

- 1 die eine sehr hohe Antriebsleistung des Rührwerks erfordert und die das gesamte Kesselvolumen ausfüllt. Ein Teil des hierbei entstehenden Ammoniaks entweicht und wird in Wasser absorbiert. Man rührt bei 98 bis 100°C bis der Ansatz als
- 5 klare Lösung vorliegt, was nach ca. 1 Std. der Fall ist. Dann wird bei 95 bis 100°C 5 Stunden Dampf über ein Blasrohr eingeleitet, bis der Abgasstrom nicht mehr alkalisch reagiert. Das im Abgasstrom enthaltene NH_3 wird in einem Schwefelsäurewäscher absorbiert.
- 10 Die klare hochviskose Lösung wird mit Schwefelsäure neutralisiert. Sie enthält jedoch Anteile quallenartiger Gelpartikel und wird deshalb unter geringem Überdruck durch Filzplatten filtriert. Die Filtrierzeit beträgt 10 bis 15 Stunden. Man erhält so ein klares brauchbares Produkt.

15

Vergleichsbeispiel 3

(NaOH vorgelegt, PAN-Dispersion zulaufen lassen, einstufige Temperaturführung.)

- 20 In einem 5 m³ Edelstahlkessel werden 900 l 27%ige Natronlauge vorgelegt und auf 95 bis 100°C angeheizt. Aus einem weiteren Rührwerksbehälter wird eine Suspension von 500 kg Polyacrylnitril in 2800 l Wasser auf 100°C erhitzt und innerhalb von 1 bis 1,5 Stunden zu der Natronlauge zugegeben.
- 25 Die Temperatur steigt ohne Heizung auf ca. 103°C an. Es wird noch 2 Stunden bei 105°C gerührt. Anschließend wird noch 4 Stunden Luft durch ein Tauchrohr eingeblasen, die Abluft wird durch einen Schwefelsäurewäscher geleitet. Das trübe, hochviskose Reaktionsprodukt wird mit Schwefelsäure
- 30 säure neutralisiert. Es enthält quallenartige Gelpartikel und wird daher unter geringem Überdruck über Filzplatten filtriert. Die Filtration dauert ca. 24 Stunden und liefert ein von groben Gelpartikeln freies, jedoch noch immer trübes Filtrat, das nach einigem Stehen eine wasserunlösliche Phase
- 35 ausscheidet und daher für viele Einsatzzwecke ungeeignet ist.

1 Vergleichsbeispiel 4

(Wie Vergleichsbeispiel 3, jedoch wird die PAN-Suspension unter die Oberfläche der Natronlauge geleitet.)

- 5 In einem 5 m³ fassenden Edelstahlkessel mit Kühler werden 900 l Natronlauge 27%ig vorgelegt und auf 95 bis 100°C angeheizt. In einem Nachbarkessel wird eine Suspension von Polyacrylnitril, hergestellt durch Polymerisation von 500 kg Acrylnitril in 3200 l Wasser, auf 100°C erhitzt. Diese
- 10 Suspension wird in ca. 5 bis 6 Stunden durch ein Tauchrohr unter die Oberfläche der Natronlauge dosiert. Das abdestillierende Ammoniakwasser wird in einer Vorlage gesammelt. Die Temperatur im Reaktionskessel erreicht ohne Heizung ca. 105°C.
- 15 Nach beendeter Reaktion wird die Polymerisatlösung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Die trübe viskose Lösung enthält nur wenig Gelanteile, die durch Filtration über ein Kerzenfilter entfernt werden müssen. Wie im Vergleichsbeispiel 3 wird auch hier ein trübes Filtrat
- 20 erhalten, das nach längerem Stehen ein sehr feinteiliges wasserlösliches Sediment abscheidet, das auch durch wiederholtes Filtrieren nicht entfernt werden kann. Das Produkt ist daher ebenfalls nur beschränkt einsatzfähig.

25

30

35

1 P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von homogenen wäßrigen Lösungen
verseifter oder teilverseifter Acrylnitril-Polymerisate und
-Copolymerisate durch Behandeln von wäßrigen Dispersionen
5 der Polymerisate bzw. Copolymerisate mit wäßrigen Alkalien
bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß die
Dispersion unter ständigem Rühren einer auf 70 bis 90°C er-
wärmten wäßrigen Alkalihydroxyd-Lösung zugesetzt und nach
erfolgter Zugabe die Mischung unter Rühren auf eine Tempera-
10 tur von 90 bis 110°C erwärmt wird, bis die berechnete Menge
Ammoniak abgespalten ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Zugabe der Dispersion zu einer auf 80 bis 85°C erwärm-
ten Alkalihydroxyd-Lösung erfolgt und anschließend auf über
15 91 bis 93°C, bevorzugt auf 100 bis 105°C, erwärmt wird.

3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man 0,5 bis 1,5 Mol, bevorzugt 0,6 bis 0,75
Mol Alkalihydroxyd-Lösung pro Mol zu verseifender Nitril-
20 gruppen einsetzt.

4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man die Dispersion unter die Oberfläche der
vorgelegten Alkalihydroxyd-Lösung einfließen läßt.

25 5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man das bei der Verseifung entstehende Ammo-
niak aus dem Ansatzgemisch als ca. 15-bis 25%iges Ammoniak-
wasser abdestilliert.

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0067362

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 4806

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Y	US-A-3 419 502 (THEODORE R. NEWMAN) *Spalte 4, Zeilen 7-32*	1,2	C 08 F 8/12
Y	US-A-2 812 317 (GERALD R. BARRETT) *Spalte 1, Zeile 62 - Spalte 5, Zeile 5*	1,3	
A	EP-A-0 019 681 (HOECHST A.G.) *Patentansprüche*	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 08 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06-09-1982	Prüfer SCHRIJVERS H. J.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

THIS PAGE BLANK (USPTO)